

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B22F 9/22, C22C 1/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/16275 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Mai 1997 (09.05.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT96/00207 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Oktober 1996 (29.10.96) (30) Prioritätsdaten: A 1796/95 31. Oktober 1995 (31.10.95) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): PLANSEE AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; A-6600 Reutte (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNERINGER, Günter [AT/AT]; Kaiser-Lothar-Strasse 40, A-6600 Reutte (AT). KÖCK, Wolfgang [AT/AT]; Ehrenbergstrasse 43, A-6600 Reutte (AT). RESCH, Joachim [AT/AT]; Heinrich-Schöner-Weg 2, A-6600 Reutte (AT). (74) Anwalt: LOHNERT, Wolfgang; Plansee Aktiengesellschaft, A-6600 Reutte (AT).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR THE REDUCTION OF METALLIC COMPOUNDS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REDUKTION VON METALLVERBINDUNGEN (57) Abstract <p>The preparation of suitable powdered metal is important in powder metallurgy technology. To date powdered metals, in particular refractory metals, have been produced using very time-consuming and, consequently, costly methods by the reduction of metallic compounds, e.g. by reducing solid metallic compounds to powdered metal in fluidised bed ovens or pusher-type furnaces. In the present invention, powdered metallic compounds are reduced by retaining the solid phase as a continuous process by particles passing through a reaction chamber to predetermined orbits. The process lasts on average 0.4 to 60 s, and the level of completeness of the processes is at least 90 %.</p> (57) Zusammenfassung <p>Für die Technik der Pulvermetallurgie ist die Bereitstellung geeigneter Metallpulver bedeutsam. Bis heute werden Metallpulver, insbesondere der hochschmelzenden Metalle, nach sehr zeit- und damit kostenaufwendigen Verfahren durch Reduktion von Metallverbindungen hergestellt, z.B. durch Reduktion fester Metallverbindungen zu Metallpulver im Wirbelschicht- oder Durchstoßofen. Gemäß vorliegender Erfindung erfolgt die Reduktion von pulverförmigen Metallverbindungen unter Beibehaltung der festen Phase als kontinuierlicher Prozeß mittels Durchgang der Teilchen auf vorbestimmten Flugbahnen durch eine Reaktionskammer. Die Verfahrensdauer für den Prozeßablauf beträgt im Mittel 0,4 bis 60 s. Dabei laufen die Prozesse mit mindestens 90 %iger Vollständigkeit ab.</p>		

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-503205

(43) 公表日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
B 2 2 F 9/22		B 2 2 F 9/22	H
C 2 2 B 5/12		C 2 2 B 5/12	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-516908
(86) (22) 出願日 平成8年(1996)10月29日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)6月27日
(86) 国際出願番号 P C T / A T 9 6 / 0 0 2 0 7
(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 1 6 2 7 5
(87) 国際公開日 平成9年(1997)5月9日
(31) 優先権主張番号 A 1 7 9 6 / 9 5
(32) 優先日 1995年10月31日
(33) 優先権主張国 オーストリア (A T)
(81) 指定国 E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P, U S

(71) 出願人 ブランゼー、アクチエンゲゼルシャフト
オーストリア国 アー-6600 ロイツテ
(番地なし)
(72) 発明者 クネリッガー、ギユンター
オーストリア国 アー-6600 ロイツテ
カイザー-ロタール-シュトラッセ 40
(72) 発明者 ケツク、ウオルフガング
オーストリア国 アー-6600 ロイツテ エ
ーレンベルクシュトラッセ 43
(72) 発明者 レツシュ、ヨアヒム
オーストラリア国 アー-6600 ロイツテ
ハインリッヒ-シーナー-ヴエーク 2
(74) 代理人 弁理士 富村 潔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 金属化合物の還元方法

(57) 【要約】

粉末冶金法にとっては適当な金属粉末を用意することが重要である。今日まで金属粉末、特に高融点金属は極めて時間及び従って経費を要する方法による金属化合物の還元により、例えば固体の金属化合物を流動層炉又は押し出し型炉内で金属粉末に還元することにより製造されてきた。本発明によれば粉末状金属化合物の還元は固相の保持下に連続したプロセスとして粒子を予め設定した飛跡で反応室を通過させることにより行われる。このプロセスの経過時間は平均0.4～6.0秒である。その際このプロセスは少なくとも90%の完全度で進行する。

【特許請求の範囲】

1. 還元すべき原料、ガス状還元媒体及び選択的にキャリアガス用の取入れ口及び排出口を有する温度調節可能な反応室内で還元すべき原料としての粉末状金属化合物から所定の最終生成物としての金属粉末又は低い酸化段階の粉末状化合物に1つ又は複数の反応段階を経て化学的に還元する方法において、還元すべき粉末状原料を反応室に連続的に入れ、この反応室を熱化学反応の経過下及び固相の保持下に平均0.4～60秒間で所定の飛跡で通過させ、その際還元すべき原料の飛跡は取込みの際のその飛行方向及び速度を介して及び／又は取込み時のガスの流動パラメータにより予め設定され、またその際原料は少なくとも90%の完全度で所定の粉末状反応状態に移行させられることを特徴とする金属化合物の化学的還元方法。

2. 反応室の温度調節を外部から室壁の加熱／冷却により行うことを特徴とする請求項1記載の粉末状金属化合物の化学的還元方法。

3. 反応室の温度調節を単数又は複数の物質を反応室に入れる前に加熱／冷却することにより行うことを特徴とする請求項1記載の粉末状金属化合物の還元方法。

4. 還元すべき原料の飛跡及びガスの流れが垂直な回転軸に関して回転対称の反応室の形態により予め設定されることを特徴とする請求項1記載の粉末状金属化合物の還元方法。

5. 粉末状物質が軸方向、半径方向及び室壁に対し接線方向の高い流動速度で所定の飛跡を進むことを特徴とする請求項1記載の粉末状金属化合物の還元方法。

6. 取り入れられた原料が反応室内で異なる温度及び／又はガス流動パラメータ及び／又は還元媒体及び／又はキャリアガスを有する個々の帯域を順次進むことを特徴とする請求項1記載の粉末状金属化合物の還元方法。

7. 還元すべき原料として高融点金属の金属化合物を使用することを特徴とする請求項1記載の粉末状金属化合物の還元方法。

8. 還元すべき原料として酸化モリブデン粉末 (MoO_3) をまた還元すべき媒体として H_2 ガスを使用することを特徴とする請求項1記載の粉末状金属化合物

の還元方法。

9. 還元すべき原料として酸化タングステンブルー (W_4O_{11}) の粉末をまた還元媒体として H_2 ガスを使用することを特徴とする請求項1記載の粉末状金属化合物の還元方法。

10. 還元すべき原料の反応室内の平均滞留時間が0.4～30秒であることを特徴とする請求項1記載の粉末状金属化合物の還元方法。

11. 還元すべき原料の反応室内の平均滞留時間が0.4～10秒であることを特徴とする請求項1記載の粉末状金属化合物の還元方法。

12. 予め設定された粉末状の反応状態が少なくとも99%の完全度で達成されることを特徴とする請求項1記載の粉末状金属化合物の還元方法。

13. 還元すべき原料が酸素残留分1000ppm以下のタングステン金属粉末に移行されることを特徴とする請求項1記載の粉末状金属化合物の還元方法。

14. 種々の金属化合物の混合物を同時に還元することを特徴とする請求項1記載の粉末状金属化合物の還元方法。

【発明の詳細な説明】

金属化合物の還元方法

本発明は、還元すべき原料、ガス状還元媒体及び選択的にキャリアガス用の取入れ口及び排出口を有する温度調節可能な反応室内で還元すべき原料としての粉末状金属化合物を所定の最終生成物としての金属粉末又は低い酸化段階の粉末状化合物に1つ又は複数の反応段階を経て化学的に還元する方法に関する。本方法は、例えば酸化タングステンをタングステンに又は酸化モリブデンをモリブデンに還元するように高融点金属酸化物粉末を金属粉末に還元するのに特に適している。

高融点金属の製造更にはその加工は、今日まで主として粉末冶金法で行われてきた。その場合金属粉末の品質、特にその純度及び粒子構造はこの金属粉末から製造される粉末冶金製品の品質に決定的な影響を及ぼす。

従って当業者は純粋な金属粉末の製造に直接使用される金属を製出する製造段階を以前から極めて重視している。これは特に例えば W_2O_5 又は MoO_3 のような高融点金属の粉末状金属酸化物を純度の高い金属粉末に一段階又は多段階で還元することである。

従って何十年来今日まで基本的に変わることなくこれらの酸化物は主として押し出し型炉内で還元されていることは注目に値する。それには酸化物粉末はタブレット状のセラミックス製又は金属製ポート内に薄層状に塗り込められ、数時間にわたり一定のクロック周波数で徐々に異なる温度及び異なる大気条件の帯域を有する高温の押し出し型炉に案内される（押し込まれる）。その際通常水素ガスが還元剤として使用される。通過時間従って還元時間は $10^3 - 2 \times 10^4$ 秒である。比流量は還元すべき原料を反応室の容積 1 m^3 及び1時間当たりトンで測定して押し出し型炉の場合約0.04である。

実際にはそれほど使用されていないがこの種の金属化合物を還元する別の公知方法にはいわゆるロータリーキルン法がある。この場合還元すべき原料の堆積物は水平状態から若干傾斜するロータリーキルン内を移動する。このプロセスの経過は押し出し型炉内のそれに匹敵する。従ってこの場合炉内滞留時間又は還元時間

も同様に $10^3 \sim 10^4$ 秒の範囲であり、また比流量は 1 m^3 及び1時間当り約0.055トンである。

従来から公知の上記の両方法の欠点は、必要とされる設備容積に対して還元すべき粉末の比流量が僅かなことである。比流量が少ないことの理由は、還元すべき原料の粉末表面に対する還元ガスの流入量が制限されていることにある。

ロータリーキルン及び押出し型炉の上記の欠点を克服するため渦流層炉内で還元を行うことが提案されている。還元すべき金属化合物はこの方法によれば温度調節された反応室内の金属格子上に粉末堆積物としてもたらされ、その際場合によってはキャリアガスと混ぜ合わされた還元ガスは下から格子上にある還元すべき原料を貫流し、その際この原料は渦流状になり、準流体の気体-粒子相にもたらされ、このガスと接触して金属粉末に還元される。しかしこの方法でも反応室内の還元すべき原料の滞留時間は十分均等に粒子を還元させるには $10^2 \sim 10^4$ 秒の長さとなる。従って還元すべき原料の比流量はせいぜい押出し型炉及びロータリーキルンの10乗であるに過ぎない。

この不満足な長い滞留又は反応時間の原因は、堆積物中の既に還元された粒子の一部が再酸化すること、また堆積物中に個々に時間的に変化するガスの貫流する“チャネル”が不可避免的に形成され、一方これらのチャネルに隣接する帯域内の原料は全く又は不完全にしか還元ガスを補給されずに還元されることにある。

エイ・ブイ・サビンの著書「酸化タングステンの還元の実際及び理論について」イズベスチャ・ロススコイ・アカデミー、*Nauk. Metall y*、第4号、第22～26頁、1993年（英語版は刊行番号ISSN：第0568-5303号、1993年、アラトン・プレスInc. 出版社（米国 10011 ニューヨーク フィフス・アヴェニュー 150）により出版されている）は酸化タングステンを還元する冶金工程及び反応速度論に関するものである。この著書はこれに関連して補助的に行われる酸化タングステン粉末の還元の実験室での実際の実験について指摘している。それには緊密でない酸化タングステン粉末を小さなロートを介して上から縦型の 1200°C に加熱された長さ $250 \sim 300 \text{ mm}$ の管に入れ、この粉末を自由落下で0.25秒以内で通した。この管内には還元ガスがあるが、縦型管を通る粉末の通過時間に対するガス流の影響は無視でき

る

ものとしている。酸化タングステンの還元は適当な還元率で行われるので、この方法ではモデルを利用して個々の反応工程について有効と思われる反応データを得るために同じ粉末で何回も反応を繰り返さなければならなかった。別の実験装置では WO_3 の薄膜をワイヤ上に施し、このワイヤを還元雰囲気に入れ、通電により約1秒間加熱するので、それによりそこで詳細には定量化されない酸化物の還元に至ることになる。

この分野において“サイクロン”という概念は外見上渦流層室に類似する化学的物質反応を行うための反応室に対して用いられている。渦流層室内の処理過程とは異なりサイクロン内では反应用到に備えられた固体、ガス状、まれには液体の物質も個々に又は一緒に何回も前もって混合され、旋回され、連続的に反応室の上方範囲に全体として垂直方向の物質流と共に導入され、又は所定方向に吹き込まれる。このようにして入れられた物質は重力及び遠心力の作用下に移動し、また反応室内のガスの流動率に相応して移動する。これらの物質は所望の形式及び方法で反応し、また固体、液体又は気体状最終生成物として主に取入れ口に対向する反応室の端部から室を出ていく。ガス状最終生成物は流動率に応じて場合によっては反応室の上端で放出される。

軸方向、半径方向及び高い接線方向の速度を有する反応物質の流動場の発生は全てのサイクロン式反応室に共通している。通常固体と気体との間に極めて高度の相関速度が生じる。高い速度勾配は高い乱流度を生じ、それにより高い熱及び物質交換率を生じさせる。

この種のサイクロン反応炉は金属の熱分解の場合（ジェイ・レデ、エフ・ヴェルザロ、ビー・オートイン、ジェイ・ヴィラモーによる「サイクロン反応炉内の木片の瞬間熱分解」Chem. Eng. Proc. 20（1986年）第309～317頁；ジェイ・クズンス、ダブリュ・ロビンソンによる「エア・ブローン・サイクロン・ガス化炉中のおが屑のガス化」Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24（1985年）第1281～1287頁）又はスラッジ燃焼並びに泥滓残渣の燃焼の場合（ティー・ムラカミその他による「

下水汚物のスラッジの融解プロセス」Wat. Sci. Tech. 23 (1991年) 第2019～2028頁) にも使用される。

最後に発熱冶金プロセス用、例えば銅、鉛及び亜鉛含有の銅濃縮物の融解用サイクロンも既に提案されている (ドイツ連邦共和国特許出願公開第3341154号明細書、アー・ランゲ著「浮遊溶融法及び他のパワー・インテンシブ法」エルツメタル13 (1960年) 第151～159頁)。

しかしこれまでサイクロン内で行われた全ての冶金法は、反応物質を気体及び固体粒子としてサイクロンに入れ、還元された金属は溶融状態でサイクロンを出ていく、即ち沈積炉内の反応室の下方出口に融解物として集められる点で共通している。

この反応に関与する全ての物質の形状及び化学的性質は、広範囲で実証済みの基本的形態及びサイクロン内で実際に使用される処理パラメータにとって重要なものである。

米国特許第4555387号明細書によれば、三酸化モリブデン MoO_3 を一部の工程用の硫化モリブデンを含むスラッジから製造するために、粉末状硫化モリブデンを反応ガスと共に上方から反応室に入れ、これらを所定の飛跡で進ませる限りサイクロンに相当する反応室が使用されている。詳細には二硫化モリブデンを含むスラッジが粒子の形で反応ガスとしての酸素及び他のキャリアガスと共に反応室に入れられ、そこでいわゆる炎の先端で反応温度にもたらされる。反応室を出る最終生成物は揮発性三酸化モリブデン、液体スラッジ及び残留ガスである。

本発明の課題は、粉末状金属化合物、特に高融点金属を固気反応として粉末状最終生成物、特に金属粉末に化学的に還元する方法を、これまで技術的に実施されてきた従来技術に比べて著しく還元時間を減少させ、それにより更に (それに必要な還元設備の単位時間及び単位容積当りの還元されたコンパウンドの) 比流量数を著しく高め、それにより高融点金属の粉末冶金製造法にとって不可欠のこの処理工程の経済性を高めるように改良することにある。本発明により製造される粉末の品質は、公知方法により達成される標準にほぼ匹敵するか又はこれを凌

駕するものにすべきである。これは特に粉末粒子の構造にも適用される。本方法は必要に応じて、従来品質上又は経済上の理由から2つ以上の空間的及び／又は時間的に分離された経過で行われてきた複数の連続して経過する還元反応工程を

1つの反応室で前後して及び／又は並列に進行させる可能性を有するべきである。

。

この課題は本発明の請求項1により解決される。

本発明方法を行うための反応室は既に記載したように当業者にサイクロンとして周知の概念にまとめることができる。サイクロン内の処理経過に共通するものとしてこの概念によれば、還元すべき原料及び本方法に関与するガスが反応室内で一定の飛跡で移動することである。反応室は有利にはほぼ垂直な回転軸を有する回転対称の形を有している。例えば反応室は下向きの選択的に円錐台の形で連っているシリンダー形状を有している。ヘアードライヤ又は蝸の殻に類似する室の形状も考えられる。

本発明により粉末の形で存在する還元すべき原料は金属酸化物、例えば WO_3 であってもよく、これは1段階の反応で行われるように金属粉末に還元される。

他の金属化合物は実際にテストされた従来技術によれば2回以上の反応段階を経て金属粉末に還元される。このような場合原料は第1のサイクロン内で相応する反応条件下に第1の還元段階に還元され、第2の場合によっては別の反応条件に順応させたもう1つのサイクロン内で金属粉末に還元される。

更に別の方法として、唯一のサイクロン内に種々の還元条件の帯域を設け、それにより還元すべき原料の進むべき第1の帯域内で還元の第1の段階を行い、次いで進むべき帯域内で金属粉末への次の還元を行う方法がある。このプロセスは粉末の形の所望の最終生成物の純度を高めるために一度又は何回も繰り返すことができる。

本発明において“化学的還元”という概念は、高い酸化段階の金属酸化物から低い酸化段階の酸化物に変換することに制限されるものではない。“化学的還元”という概念は拡大された定義に相応して、還元すべき物質の少なくとも1つの原子又はイオンの酸化数を減らす反応も同時に含むものである。従って本発明に

よる粉末状金属化合物は炭化物、窒化物、ハロゲン化物、固体酸又は例えばパラタングステン酸アンモニウムのような金属酸塩の形をしていてもよい。

本発明による十分に完全な還元を同時に短い処理時間で達成する前提条件は、これまで通り還元すべき原料としてできるだけ小さくかつ経済的に製造することのできる粒径の粉末を使用することにある。一般に粒径は $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

還元すべき原料の粒径及び粒径分布の他に物質の温度、流動性、渦動率及び最後に反応室の幾何学的構成自体もこの方法及び還元された物質の品質に決定的な影響を及ぼす。その際これらのパラメータをそれぞれ個々に求められる結果に最適化することは当業者の手腕にかかっている。

本発明の重要な実施態様の特徴は従属請求項に記載されている。

本発明方法の重要な一利点は、反応室内での $0.4 \sim 60$ 秒の短い処理又は滞留時間が実際に達成可能であることにある。それによりこれまで不可能とみなされていた還元すべき原料の比流量が達成される。実際に達成された比流量は反応室 1 m^3 及び1時間あたり1トン及びそれ以上である。この結果は当業者にとって予想し得ないものであった。

例えば高融点の金属化合物に対する公知の還元方法では全体として必要とされる還元時間に対するプロセス上の決定要因は、堆積物として存在する粉末粒子の表面に対する還元ガスの移動又は流入速度並びに粉末表面からの還元ガスの搬出である。従って当業者はこれらの方法から本発明により技術的に有効な秒単位の時間内の還元を推論させるような知識を得ることはできなかった。当業者はこれらの経験からむしろ極めて長い反応時間を想定しなければならなかった。

サイクロン内の反応はシステム上反応物質の反応室内の滞留時間が秒単位であることを意味する。従ってこれまでサイクロンで技術的尺度で行われてきた公知の方法は、生じる反応生成物が相応して反応温度が高いためにガス状の物質として存在する反応に、即ち固体の物質が還元すべき原料として加工される限りそれらが揮発するような反応に限定されている。しかし固気反応で固相のままで粉末粒子を完全に化学的に置換することは同様にシステム上比較的反応時間が長くな

ることを意味する。このことは当業者にとって上記の場合にサイクロン法を使うことを回避させる原因であった。しかし本発明方法においてはサイクロンでのそれぞれ適切なプロセスパラメータを調整することは職人的な措置の枠内にある。

本発明方法にとって有意義でかつこの範囲で予測できなかった利点は、還元工程中に粉末粒子内に（内側、外側）その粒子を破裂させ、粉末の表面を拡大し、そのためサイクロン内の還元ガスに粒子の飛行距離の範囲で連続的かつ迅速に大

きくなる還元作用面を与えるような種々の相の中間状態が生じることである。

当業者は、還元すべき原料が反応室を通して移動中にサイクロン反応炉壁、ガス及び粉末状物質間に熱交換が行われることを前提としている。しかし実際に達成し得る高い熱の推移は驚くべきものであり、固体状態の粉末粒子を処理上反応室内の短い滞留時間でほぼ完全に還元するというあきらめ切れない目標を達成できたことは更に予期しない利点であった。

本発明方法による経済的利点の他にこの方法により得られる最終生成物は品質改善も行われる。今日一般的に使用されている金属酸化物粉末の還元方法により例えば押出し型炉内及びそこで与えられる反応条件で製造される金属粉末は、元の粉末粒子に比べて粒子が顕著な拡大を示す。本発明方法の場合にはむしろ前述したようにかなりの粒子の縮小化が行われる。

本発明方法の有利な実施例によれば、還元すべき原料はまずガス状粉末成分と固体粉末成分に関して高い絶対速度及び高い相対速度が相互に存在する反応室の第1の帯域に入れられる。従ってこの帯域内では還元すべき粉末の表面の反応物の交換速度又は交換頻度が高くなる。ガス流並びに反応ガスの供給及び排出を相応して制御することにより反応室の次の帯域内では還元すべき粉末の比較的僅かな速度が得られる。従って反応室内での還元すべき原料の所望の比較的長い残滞留時間が生ずることになる。それというのも還元の初期相において粉末粒子中の還元成分は比較的迅速に成長し、それにより高度の酸素交換が粒子の表面上で起こるのに対し、既に十分に進められた反応では更なる還元は当然減少させられるからである。還元すべき原料は一種のせき止め管内にある。従って自ずから十分に還元された粉末は本発明方法の技術により、例えば99%及びそれ以上の極め

て高い還元成分を有する相に移行させられる。

例 1

酸化タングステン・ブルー W_4O_{11} は図 1 の原理図に示すように 2 つの連続している反応室（形式から云えば両方ともサイクロン）において二段階の連続プロセスで還元される。その際既に第 1 の処理段階で還元すべき原料の 90% 以上のタングステン金属粉末への反応が行われる。このようにして経済的な処理方法で得られる粉末の純度は、通常金属粉末中の残留酸素含有量により、多くの粉末冶

金用途には不満足なものである。従ってこのプロセスが後続の工程で、もちろん変更した反応条件（残留酸素が少ないこと）に適合させて一部修正したプロセスパラメータで繰り返される。

第 1 の処理段階では還元すべき原料として W_4O_{11} と反応／不活性ガス混合物とが反応室への共通の取入れ口で激しく混合され、所定の飛跡でこの反応室を渦流状態で進行する。これとは異なり第 2 の処理段階では、反応ガスと第 1 の処理により得られた粉末とが別々に反応室内に入れられ、粉末とガスが反応室を層流で上から下に流れるようにされる。

詳細には第 1 の処理段階で粉末状酸化タングステン W_4O_{11} は供給装置 (1) を介して予熱された H_2 及びアルゴンから成る混合気体と共に落下方向にほぼ回転対称の反応室 (2) の頂部に吹き込まれる。反応／不活性ガス混合物は流量計 (7) により配量される。反応室は加熱装置 (6) を有する。粉末状反応生成物は反応室を下端部から出て、スクリュー・コンベヤ (3) を有する貯蔵室に落下し、このコンベヤを介して加熱装置 (6) を有する第 2 の反応室 (4) に導入される。排ガス (8)、 H_2 、 H_2O 及び不活性ガスは第 1 の反応室 (2) の頂部から出ていく。

第 2 の処理段階では、反応済み物質、即ち高純度のタングステン粉末も排ガスも直立する管状室の下端から出ていく。このタングステン粉末はタンク (5) 内に集められる。2 段階の全プロセスの温度コントロールは第 1 の反応室の排ガス出口の熱電対 (9) により行われる。

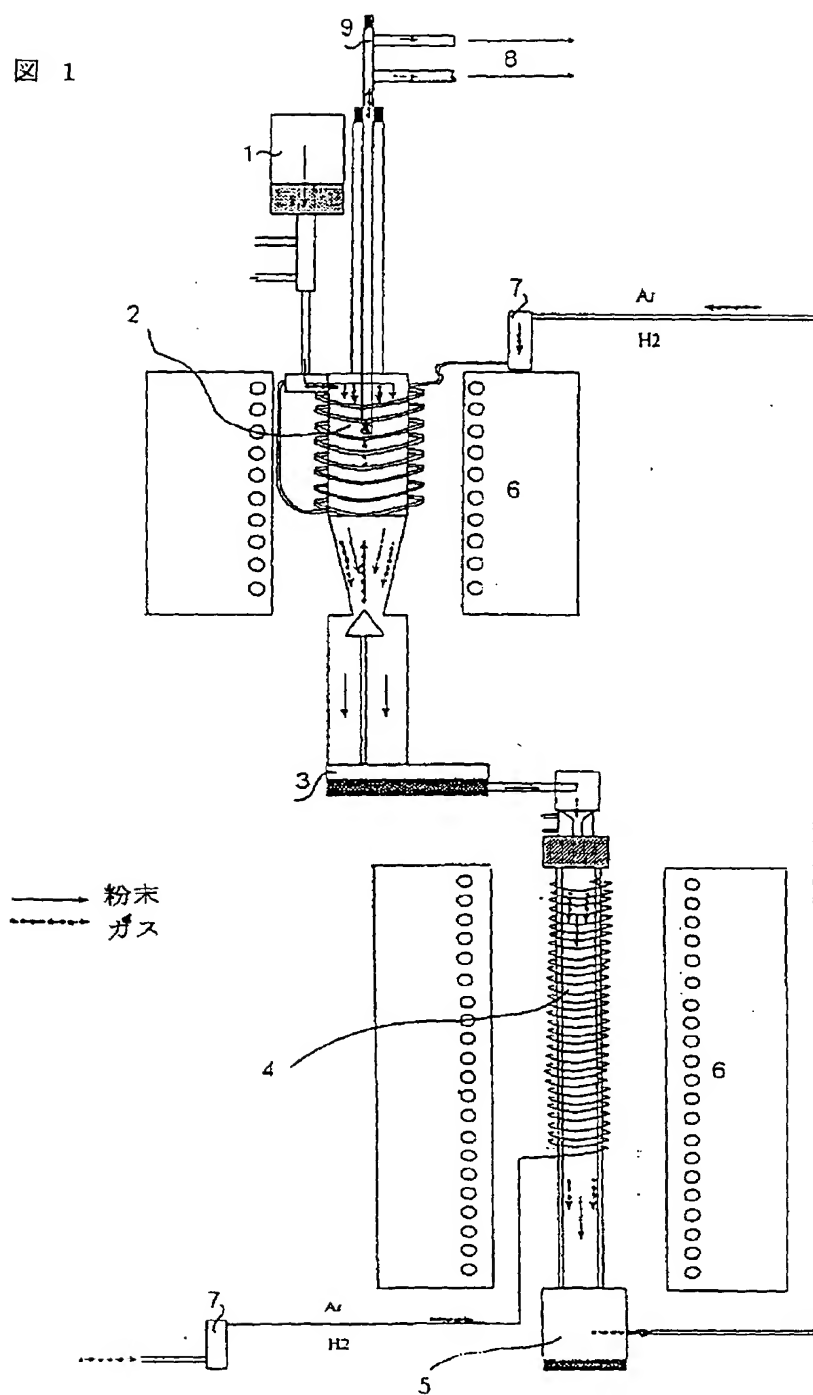
第 1 段階のプロセスパラメータは

- 還元すべき原料 W_4O_{11} ブルーの粉末量 700 g/時間
 - 還元ガス（不活性ガス成分も含めて） 600 l/時間
 - サイクロン室の温度 1100℃
 - 還元すべき粉末の第1の反応室内の平均滞留時間 5秒
 - 還元率95%、還元された物質の残酸素含有量 9980 $\mu\text{g/g}$
- である。

第2段階のプロセスパラメータは

- 粉末装入量 370 g/時間
-
- 還元ガス H_2 及び不活性ガスから成る混合物としてのガス量 4000 l/時間
 - サイクロンの温度 1100℃
 - 還元されたタングステン粉末の残酸素含有量 780 $\mu\text{g/g}$ = 99.6%W
 - 還元すべき原料の第2の反応室内の平均通過時間 7.5秒
- である。

【図1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B22F9/22 C22C1/04		International Application No PCT/AT 95/00207
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B22F C22C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 197 271 A (K.K.TOSHIBA) 15 October 1986 see claims 1-20	1-14
A	DE 41 27 567 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 12 March 1992 see the whole document	1-14
A	US 4 859 236 A (PATRICIAN ET AL.) 22 August 1989 see the whole document	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another status or other special reason (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 March 1997		Date of mailing of the international search report 14.03.97
Name and mailing address of the ISA (European Patent Office, P.O. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Te. 31 451 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lippens, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Continuation on patent family members

International Application No.

PCT/AT 96/00297

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 197271 A	15-10-86	JP 6015681 B	02-03-94
		JP 61201707 A	06-09-86
		JP 1876911 C	07-10-94
		JP 6000937 B	05-01-94
		JP 61295339 A	26-12-86
		US 4762695 A	09-08-88
DE 4127567 A	12-03-92	US 5125964 A	30-06-92
		CN 1059856 A	01-04-92
		JP 4308011 A	30-10-92
		NL 9101535 A	01-04-92
US 4859236 A	22-08-89	NONE	